

## <資料>Australia産ボーキサイトの二，三の鉱物学的性質について

著者	松島 知夫
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	21
号	1
ページ	113-127
発行年	1965-10-05
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32486">http://hdl.handle.net/10097/32486</a>

# Australia 産ボーキサイトの二、三の鉱物学的性質について

松 島 知 夫\*

## 1. 緒 論

従来我国はアルミナおよびアルミニウム資源となるボーキサイトを Bintan, Seaba, Sematan, Ramunia などの南方諸産地から輸入している. これら諸産地からのボーキサイトはギブサイトに富み, 従つてペーマイトを含むボーキサイトに比べると Bayer 工程でアルミナ抽出に用いられるアルカリ溶液の濃度も欧州法に比べ一般に低い. またオートクレーブの圧力も常圧, もしくはやや高い圧力で, 操業が有利に実施されている.

さて最近 Australia 産のボーキサイトが, 鉱量, 鉱石のアルミナ品位, その他の経済性の諸条件から注目されるようになり, 1967年以降には我国へも約10年間に亘つて 500万 t に及ぶボーキサイトの輸入が期待されている. しかしこの鉱石はギブサイトのほかに可成りの量のペーマイトをも含有することが分り, もしこの鉱石がアルミナ製造の資源として利用される場合には当然 Bayer 工程の諸条件の調整も必要となつてくる.

本研究では以上の理由からアルミナ製造上参考となるような二、三の鉱物学的性質を Australia 産ボーキサイトについて明らかにすることを目的としている. 取扱つた鉱石は Australia の Queensland 州 Cape York 半島の Weipa 地区に産するボーキサイトで, これに Bintan, Seaba, Sematan, Ramunia の各産地のボーキサイトを比較試料として加えた.

## 2. 鉱石および鉱床の概要<sup>1)</sup>

1821年頃, Piere Berthier は France の Arles 地方の Le Beau の谷間附近で, 天然に水酸化アルミニウムと赤色の酸化鉄の混合物からなる物質を発見した. 後に 1845 年頃 P. A. P. Dufrenoy はこれを Beauxite と命名した. 1861年頃 H. St. Clair Deville は Bauxite と呼ぶことを提案した. 当時はボーキサイトはアルミナに 2 分子の結晶水を含むと考え,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を標準組成と考えていた. しかし, 化学分析やX線分析の進歩によつて化学組成や結晶構造も次第に明らかになり, 今日一般にボーキサイトと呼ばれている鉱石には第1表に示すような

第1表 アルミニウム鉱物

鉱物名	化学式	化学組成 (wt%)	
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
ボーキサイト	ギブサイト $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} [\text{Al}(\text{OH})_3]$	65.4	34.6
	ペーマイト $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} [\text{AlO}(\text{OH})]$	85.0	15.0
	ダイアスポア $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} [\text{HAIO}_2]$	85.0	15.0
ペーライト	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65.4	34.6
メライト	$\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	14.27	45.40

鉱物が知られ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の鉱物は存在せず, これらのほかに非晶質の含水アルミナも含め

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Bracewell, S.: Bauxite, Alumina and Aluminium. (1962).

てボーキサイトという総称が慣用されている。同表には人工の Bayerite と天然の有機アルミニウム化合物も示しておく。この他 Clachite といわれるコロイド状の水酸化アルミニウムなども知られている。ボーキサイトの示す色は鉄鉱物による汚染の程度によつて異なる。鉄鉱物は水酸化物の形で存在し針鉄鉱 (Göthite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 赤金鉱 (Akaganeite,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 鱗鉄鉱 (Lepidocrocite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 赤鉄鉱 (Hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 加水赤鉄鉱 (Hydrohematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ ) などが見出されており, まれには菱鉄鉱 (Siderite) のような炭塩鉱物をとまなう場合もある。チタニウムは通常はルチル (Rutile,  $\text{TiO}_2$ ) として, まれにはアナターゼ (Anatase) として存在するといわれている。

本研究で取扱つた Australia 産ボーキサイトについては未だ邦文の報告も見当たらないので, この鉱石を理解する目的のため参考として Weipa 地区とこれに関連したボーキサイト鉱床の概要を述べる。1899年頃に Australia の New South Wales 州の Wingell 地区に始めてボーキサイト鉱床が発見されて以来, Southern Australia を除いた全州に鉱床が広い範囲に拡がつて分布することが明らかになつた。主な鉱床は Queensland, New South, Victoria, Western Australia の4地方に広く拡がつている。Australia における1957年から1960年にいたるボーキサイトの産額は1957年には約 8500 t, 1960年には約 71,000 t と年を追つて増加し, 主として同国内の化学工業, 製鉄業の需要を充した。Western Australia の鉱量は 7,700 万 t, Eastern Australia と Northern Territory は 3,300 万 t, Queensland は 10 億 t と推定されている。1955年に Queensland 州の Cape York 半島にアルミナおよびアルミニウム資源として適当な鉱床が発見されるにおよんで, The Commonwealth Aluminum Corporation Proprietary Ltd. (通称 Comalco 社) が1956年頃から Weipa 地区の探査と開発を行なつている。またこの地区に隣接して Aluminum Laboratories Ltd. も鉱区を保有している。1957年に Comalco 社は Queensland 州政府と協定を結び Weipa 地区に 360,000 t/year のアルミナ工場を建設した。さらに New Zealand の South Island に水力発電所を建設し, 1966年度に操業に移る計画を発表している。加えて Australia の現在のアルミニウム消費量は一次, 二次アルミニウム金属あわせて 40,000 t/year 程度で Bell Bay, Tasmania の製錬所がこの約 1/3~1/4 を生産している。同製錬所は1970年には, 同国のアルミニウム消費量が 100,000 t/year に達すると予想して 44,000 t/year の規模に拡張する計画を進めている。

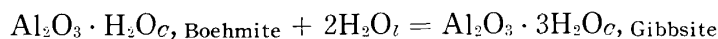
本研究では Weipa 地区に鉱区を保有する Comalco 社のボーキサイトを対象としている。この地区の鉱床の概略はつぎのように説明されている。鉱床は北部の Vrilya Point から南部の Archer Bay に到る約 150 哩, 東西 30 哩の巾におよぶ地域に海岸から内陸に向つてラテライト台地として拡がつている。ボーキサイトの生成の始まつた第3紀堆積物は主に水平の層をなし, また  $3^\circ$  以上の傾斜を示す所もある。表土の厚さは 2~3 呎, ボーキサイトの層の深さは 8~20 呎におよびその下層は Nodular Laterite に続き, さらに下層は激しい風化作用を受けた花崗質砂岩 (Arkosic Sand), 砂状の粘土, および微粒状砂岩 (Slit Stone) から成つている。鉱石の特徴は径 25 mm~1 mm の豆状鉱石 (Pisolite) より成ることとその空隙を微粒の粘土 (Sand Slit Matrix) が稠密に充填している。

### 3. 実験方法および実験結果

本研究では Comalco 社 Weipa 地区に産する豆状ボーキサイトの鉱物学的性質について化学分析, X線分析, 示差熱分析および熱天秤による分析などを行い, あわせて顕微鏡による観察を行つた。また従来我が国でアルミナ製造の資源として Bintan, Seaba, Sematan, Ramunia の各地産の鉱石を輸入しているので, これらを比較試料に用いた。

アルミニウム酸化物、水酸化物について鉱物学的研究に参考となる X 線廻折線の多くの研究の中、本研究では Smith と Beward<sup>2)</sup> の集録した値を採用した。また Comalco 社豆状ボーキサイトの中には鉄の含有量が高く針鉄鉱も認められた。

Comalco 社豆状ボーキサイトは結晶度が高く、コロイド状水酸化アルミニウムの確認は困難であつたが、ギブサイトに富む試料やギブサイトとベーマイトから成る試料を認めた。このギブサイトとベーマイトの安定度は化学熱力学的<sup>3)</sup>には下式で示すことができる。



$$\Delta F_f^\circ \text{Gibbsite} - \Delta F_f^\circ \text{Boehmite} + 2 \Delta F_f^\circ \text{H}_2\text{O} = \Delta F_R^\circ$$

$$(-554.6) - (-435) - (-113.4) = -6.2 \text{ kcal}$$

ギブサイトは水が存在するとベーマイトより安定となる。ギブサイト、ベーマイト、デアスポアなどの生成の過程について諸説の中 1 例<sup>4), 5)</sup>を示すと相互の関係は第 1 図のようになる。

### 3.1 試料の形状、分級、 化学分析

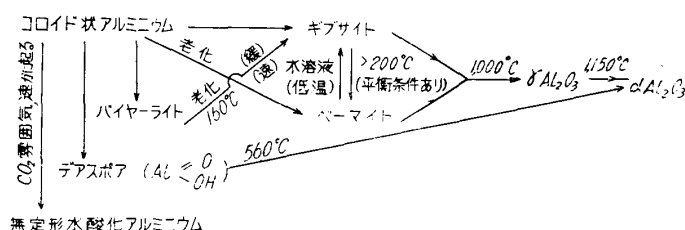
本実験では Weipa 地区の Comalco 社鉱区産の Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26,

Comalco L の 3 試料と、Comalco Selected Block 26 のアルカリ抽出残渣からの試料、合計 4 試料と、Bintan, Seaba, Sematan, Ramunia 産の 4 試料、総計 8 試料を取扱つた。Comalco

試料はいずれも、写真 1-a および写真 2 に示すように豆状を呈し、その他の地方に産するボーキサイトは塊状結核体を示し鉄分による着色汚染の程度を異にしている。後者の試料の外観を写真 3 に示す。また Comalco 試料の中には写真 1-b に示すよ

うに豆状ボーキサイトの外側がタコツボ状のボーキサイトで包まれた試料も見出される。写真 2 に示す豆状ボーキサイト試料の破面から外観が同じような試料でもその組織は非常に複雑であることが分り、これについては後の実験でそれぞれの例から説明する。とくにギブサイトにベーマイトを含有する Comalco L 試料は最も注目される試料で二、三系統的な実験を行なつた。

Comalco L 試料の外観はすでに写真 1 に示したが、試料約 1 kg につき分級試験を行ない第 2 図の結果をえた。この結果から -3+8 mesh の豆状ボー



第 1 図 水酸化アルミニウムの相関係

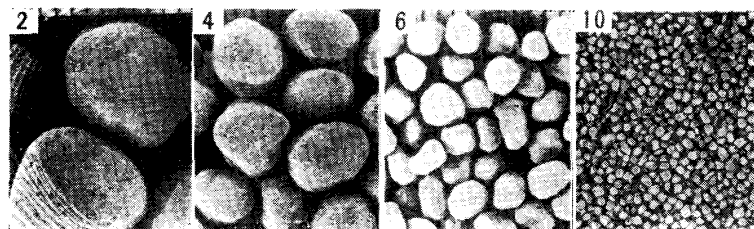


写真 1-a 分級試料の外観 (Comalco L)  
試料番号は第 2, 4 表に対応する

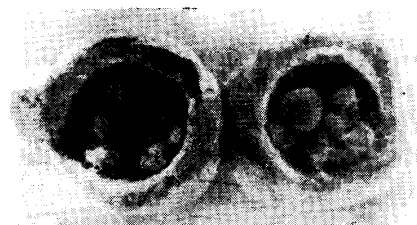


写真 1-b タコツボ状ボーキサイト  
と豆状ボーキサイトの共存

2) Smith, J. V. and A. S. Beward: Index to the X-ray Powder Data File. (1959).

3) Garrels, R. M.: Mineral Equilibria. (1960).

4) Frederickson, A. F.: The Genetic Significance of Mineralogy.

5) 舟木好右衛門, 清水義勝: 工化誌, 28 (1930), 302, 358.

キサイトが最も多量で + 8 mesh までの積算重量率は78%に達する。また後述の化学分析の結果から分級試料中のギブサイトとベーマイトの含有量の変化の傾向が分り、ボーキサイト処理上興味ある結果をえた。

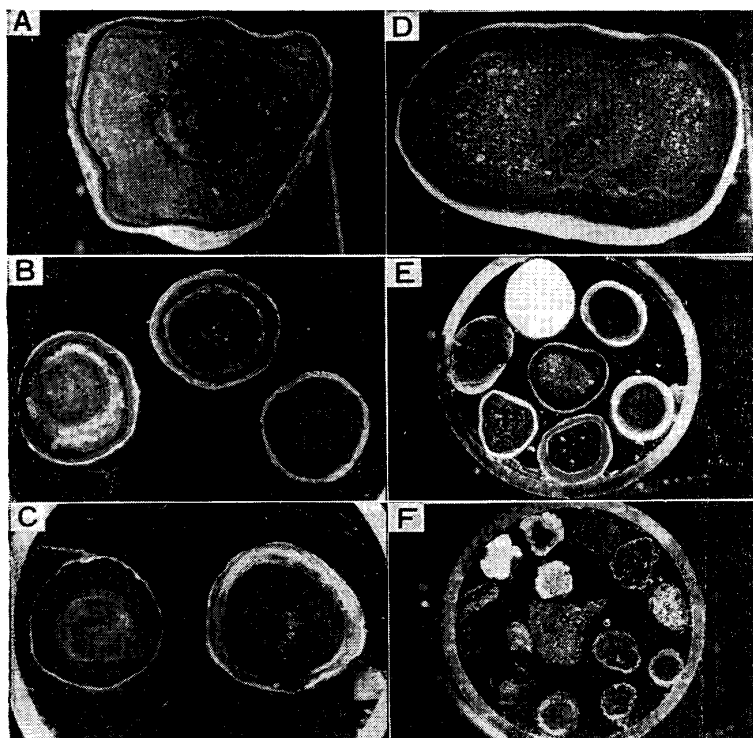


写真 2 豆状ボーキサイト研磨面の組織

- A. Comalco Selected Block 26 (1)
- B. Comalco Selected Block 26 (2)
- C. Comalco Selected Block 26 (1), アルカリ抽出残渣
- D. Comalco Run of Mine (1)
- E. Comalco Run of Mine (2)
- F. Comalco Selected Block 26 (2), アルカリ抽出残渣

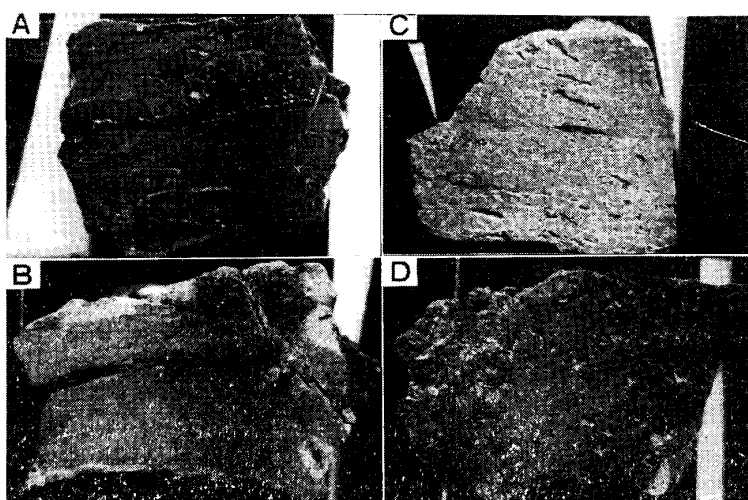


写真 3 産地別ボーキサイト研磨面の組織

- A. Seaba B. Bintan C. Sematan D. Ramunia

土鉱物を珪酸塩質シリカで示すと、これは Bayer 法でアルカリの消費を招く原因となるので反応性シリカと呼ばれている。表中には  $R \cdot SiO_2$  で示す。

$R \cdot SiO_2$  の含有量は Comalco Run of Mine と Comalco Selected Block 26 試料はほぼ

全試料について化学分析<sup>6)</sup>を行ない全アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、アルミニウム質粘土鉱物中のアルミナ、全シリカ、粘土鉱物中のシリカ、鉄、チタニウムなどの含有量を求めた。第2～4表に分析例を示す。第2表はギブサイトとベーマイトからなる Comalco L 分級試料の分析値を示す。Comalco L No. 1 の +9.4 mm 試料は数個をえたのみで、この組成が No. 1 の平均組成を代表するとは考えられない。このことは後述の X 線分析や熱天秤による結果からも同様に考えられた。また No. 9～11 は少量の試料のためギブサイトとベーマイト量は推定値を示すが推定法<sup>6)</sup>ではギブサイト含有量を高く評価することが考えられた。

第3表には後述の熱分析、X 線分析、顕微鏡による組織の観察に用いた各試料の化学分析値を示す。Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26 の各試料は Bintan, Seaba, Sematan, Ramunia 産と略同品位のアルミナ含有量を示し、Bayer 法におけるアルミナの経済品位を満足するが、約10%前後のベーマイト質アルミナを含有することが明らかとなつた。またアルミニウム質粘土

第3表には後述の熱分析、X 線分析、顕微鏡による組織の観察に用いた各試料の化学分析値を示す。Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26 の各試料は Bintan, Seaba, Sematan, Ramunia 産と略同品位のアルミナ含有量を示し、Bayer 法におけるアルミナの経済品位を満足するが、約10%前後のベーマイト質アルミナを含有することが明らかとなつた。またアルミニウム質粘土

6) 分析法と推定法については別報に述べる。

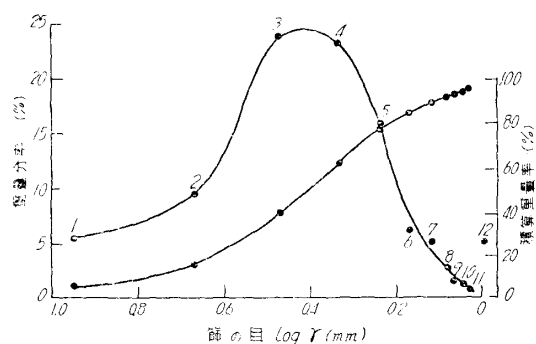
Bintan, Ramunia, Seaba 産試料と同程度であり, Sematan 産試料は著しく低い。

Comalco L 試料の全アルミナの中, アルミニウム質粘土鉱物に含有されるアルミナは Bayer 法では抽出できない. このためこのアルミナ量を全アルミナ量より差引いた量を有効アルミナと呼ぶ. 表中には  $E \cdot Al_2O_3$  で示した. 後の実験結果から  $R \cdot SiO_2$  はカオリナイトとして存在すると考えられたので, まずカオリナイト中のアルミナ量を求め, これを全アルミナ量より減じて有効アルミナ量を求める. またアルカリ溶液によるギブサイト (G) とペーマイト (B) の抽出結果からそれぞれのアルミナ量を求めその和からも有効アルミナ量が求められる。

これらの比較を第4表に示す. 第4表の結果から粘土鉱物の推定が妥当であれば, いずれの方法からの有効アルミナ量も一致することが分る. おおよその傾向は一致しているが,  $R \cdot SiO_2$  からの推定法は有効アルミナ量が低い場合には化学分析による方法より有効アルミナ量を高く評価し, また有効アルミナ量の高い場合には低く評価する傾向を示している。

Comalco L 試料はその鉱床の成因から考えられるように花崗岩の風化産物であり, カオリン化作用を経てボーキサイト化作用の進んだ最終産物といえる. したがって非常に溶解度の小さい珪石などが鉱石中に残留している. この量は残留アルミニウム質珪酸塩鉱物と密接な関係があると思われる. この関係を第3図に示す. その相対的な割合いは  $R \cdot SiO_2$  が増加すると  $SiO_2$  も増加するが  $R \cdot SiO_2$  が一定値に達するとほぼ一定の比で増すような傾向を示している. Comalco L No. 1 はさきの理由から, 試料に偏析が考えられ, また No. 12 は Sand Slit Matrix を含むため例外とする. このように考えると豆状に大きく発達した試料ほど  $R \cdot SiO_2$  も  $SiO_2$  も少ない傾向がうかがわれる。

つぎに有効アルミナ量と鉄, チタニウム含有量の関係を第4図に示す. アルミナ含有量は鉄含



第2図 分級試験結果 (Comalco L)  
図中番号は第2表, 第4表に対応する

第2表 分級試料の化学分析 (Comalco L)

No.	ふるいの目 (mesh)	化 学 分 析 (wt%)							
		L.O.I.	T · SiO <sub>2</sub>	R · SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	T · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ギブサイト中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ペーマイト中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	+9.4mm	21.17	7.65	7.10	13.75	2.26	55.51	24.60	23.49
2	+3	23.17	5.07	4.66	13.41	2.36	56.32	31.87	19.19
3	3~4	23.73	4.45	4.03	13.70	2.39	55.39	33.63	16.96
4	4~6	21.85	4.58	4.22	18.02	2.58	53.43	28.83	19.21
5	6~8	20.05	5.04	4.02	20.66	2.76	51.85	23.97	22.39
6	8~10	17.33	6.23	4.77	24.70	2.82	49.23	15.95	26.76
7	10~14	17.53	7.21	5.19	24.15	2.82	48.92	13.98	28.11
8	14~20	18.28	8.41	5.64	18.82	2.74	52.03	16.60	28.76
9	20~28	19.62	9.34	5.40	15.25	1.51	53.42	(24.4)	(22.9)
10	28~35	20.34	10.16	5.97	11.55	2.86	55.35	(25.8)	(23.4)
11	35~48	19.54	10.69	5.92	10.65	2.82	56.22	(23.2)	(26.9)
12	-48	17.25	14.40	6.30	9.58	2.94	55.76	13.32	36.12

( )……推定値, 試料番号は第2図, 第4表に対応する。

有量に大きく影響をうける. また TiO<sub>2</sub> は鉄含有量が増加すると同じように増す傾向を示している. Comalco L 分級試料の有効アルミナと鉄の分布は第2表に示すように +4 mesh までは

ほとんど変りないがさらに粒が小さくなると +14mesh まで鉄は次第に増し、さらに +48 mesh まで減少する。アルミナについてはその逆の傾向がえられる。

第3表 ボーキサイトの分析例

No.	試 料	化 学 分 析 (wt%)							備 考
		L.O.I.	T·SiO <sub>2</sub>	R·SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	T·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	
22	Comalco Run of Mine [1]	31.86	2.35	1.58	4.45	2.27	59.45	—	大粒, 平均値
27	Comalco Run of Mine [2]	27.94	5.00	3.41	5.65	2.41	59.16	—	小粒, 平均値
25	Comalco Run of Mine	28.25	4.22	2.78	6.90	2.30	58.33	—	鉄分の多いと思われた試料
26	Comalco Run of Mine	28.40	4.98	3.25	5.57	2.27	58.58	—	鉄分の少いと思われた試料
21	Comalco Selected Block 26, [2]	29.10	4.82	3.28	5.71	2.35	58.64	—	比較的大粒, 平均値
17	Comalco Selected Block 26, [2]	33.42	1.16	1.03	0.62	0.30	63.41	—	白色小粒, 平均値
19	Comalco Selected Block 26, Residue [1]	19.96	8.64	3.96	8.21	2.35	58.77	2.08	抽出残渣
24	Comalco Selected Block 26, Residue [1]	17.85	9.34	4.87	9.17	2.38	58.03	3.49	"
18	Comalco Selected Block 26, Residue [2]	18.70	7.92	5.12	10.66	2.25	58.08	2.98	"
23	Comalco Selected Block 26, Residue [2]	16.75	8.15	4.62	9.95	2.17	60.07	3.77	"
13	Bintan [1]	30.46	6.83	6.81	0.86	0.83	60.40	—	"
14	Sematan [1]	32.16	0.44	0.37	7.79	1.61	57.91	—	塊 状
15	Ramunia [1]	29.62	6.04	2.58	6.89	2.55	55.64	—	"
16	Seaba [1]	30.73	8.57	2.95	2.37	0.34	58.08	—	"

第4表 分級試料の有効アルミナ量 (Comalco L)

No.	化 学 分 析 (wt%)		計 算 結 果 (wt%)			化 学 分 析 (wt%)
	T·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R·SiO <sub>2</sub>	カオリナイト	R·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (G+B)
1	55.51	7.10	15.28	6.04	49.47	48.09
2	56.32	4.66	10.02	3.96	52.36	51.06
3	55.39	4.03	8.67	3.43	51.96	50.59
4	53.43	4.22	9.08	3.59	49.84	48.04
5	51.85	4.02	8.65	3.42	48.43	46.36
6	49.23	4.77	10.26	4.05	45.18	42.71
7	48.92	5.19	11.16	4.41	44.51	42.09
8	52.03	5.64	12.13	4.79	47.24	45.36
9	53.42	5.40	11.62	4.59	48.83	47.30
10	55.35	5.97	12.84	5.07	50.28	49.20
11	56.22	5.92	12.73	5.03	51.19	50.10
12	57.76	6.30	13.56	5.36	50.40	49.44

試料番号は第2表, 第2図に対応する

つぎにギブサイト, ベーマイト, アルミニウム質粘土鉱物 (R·SiO<sub>2</sub> で代表する) の量的関係を Comalco L 試料について述べる。熱水性鉱物に関する基礎的研究の結果からは高圧水蒸気雰囲気中でのカオリナイト, ギブサイト, ベーマイトの共存関係がかなり明らかになってきている。しかし Weipa 鉱床のように水成変成堆積鉱床と考えられる場合にはこれら共存関係は明らかでない。ギブサイトとベーマイトの生成の時期に関しても十分な説明がえられていない。試みに Comalco L 試料についてベーマイト質アルミナとギブサイト質アルミナと R·SiO<sub>2</sub> との量

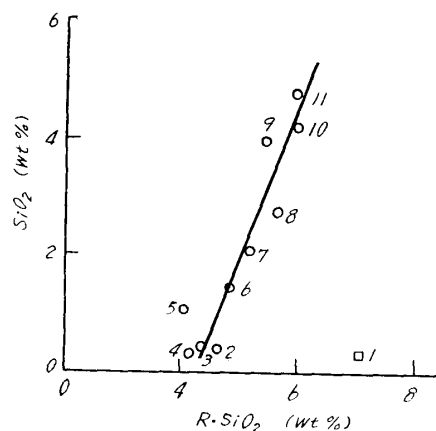
的關係を示すと第5図がえられる。この結果ギブサイト質アルミナが増加すると  $R \cdot SiO_2$  も減少する傾向を示している。したがってボーキサイト化作用に優先して起るカオリン化作用で生成した  $R \cdot SiO_2$  はさらにボーキサイト化作用によつて溶出し濃度を減少するが、ボーキサイト化作用で間断なくベーマイトがさらに安定なギブサイトへと進行すると考えると上の傾向を説明する一つの理由となろう。製錬上の問題点としてはベーマイトが増すにつれアルカリ濃度を高めたり、圧力を加えたりして Bayer 工程上の調整が必要となってくる。またアルミニウム質粘土鉱物の増加にともなつてアルカリを消費するという好ましくない現象を経験する。

### 3.2 示差熱分析<sup>7)</sup>と熱天秤によるボーキサイトの熱的性質

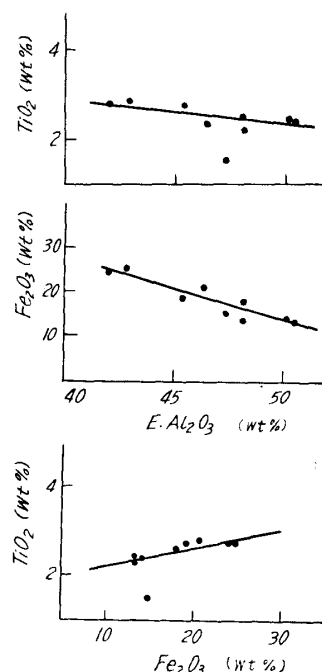
鉱石の熱的性質を明らかにすることはとくに含水鉱物に対して有効な方法である。このためボーキサイトの加熱脱水変化を示差熱分析と熱天秤による方法から明らかにした。

示差熱曲線を一定の昇温速度に対してG型電位記録計で時間軸に対して求めた。同記録計には試料温度も同時記録した。G型電位記録計に接続した増巾器の検出感度は  $0.4^\circ\text{C}/\text{cm}$  程度である。試料容器はステンレススチール製で、熱電対には Hoskin 社 #20 のアルメル・クロメル線を用いた。中性試料には焼成アルミナ、酸化ニッケルなどを用いた。示差熱分析はアルゴン気流中で行ないボーキサイトの解離反応による生成水蒸気を速やかに取除いた。試料の加熱速度は  $10 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$  に選び吸熱反応のピーク点の移動は認めなかつた。実験結果の数例を第6、第7図に示す。第6図-1には Bintan, Ramunia, Seaba, Sematan, Comalco Selected Black 26, Comalco Run of Mine の示差熱曲線を示す。いずれの試料にも認められる  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  の吸熱反応はギブサイトの解離に基づくもので  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の間に1段、あるいは2段の緩やかな吸熱反応の認められる試料もある。 $200 \sim 400^\circ\text{C}$  の吸熱反応はギブサイトの解離に基づくもので、脱水過程を de Boer の説<sup>8)</sup>に従うとつぎのように要約される。ギブサイトからベーマイトへの空気中での脱水反応の経路はギブサイトの粒径に支配されると説明されている。

粒径  $1\mu$  以上をギブサイト〔I〕、数  $\mu$  以上をギブサイト〔II〕とすると、ギブサイト〔I〕は  $300^\circ\text{C}$  以上の脱水で  $\chi$  アルミナになり、さらに加熱すると  $\kappa$  アルミナへの変態の過程をへて  $\alpha$  アルミナとなる。ギブサイト〔II〕は第6図上に示すように  $200^\circ\text{C}$  以上の第1次脱水①で一部ベーマイトを生成し、 $300^\circ\text{C}$  以上の脱水で  $\chi$  アルミナ②となり、さらに  $500^\circ\text{C}$  以上でベ-



第3図 反応性シリカ ( $R \cdot SiO_2$ ) と珪石 ( $SiO_2$ ) の関係  
図中番号は第2図に対応する



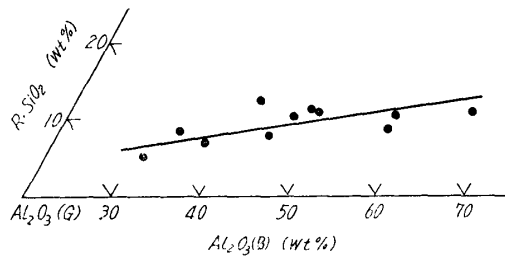
第4図 有効アルミナ、鉄、チタニウムの関係  
 $E \cdot Al_2O_3$ : 有効アルミナ

7) Winchel, A. N. and H. Winchel : Elements of Optical Mineralogy. (1951).

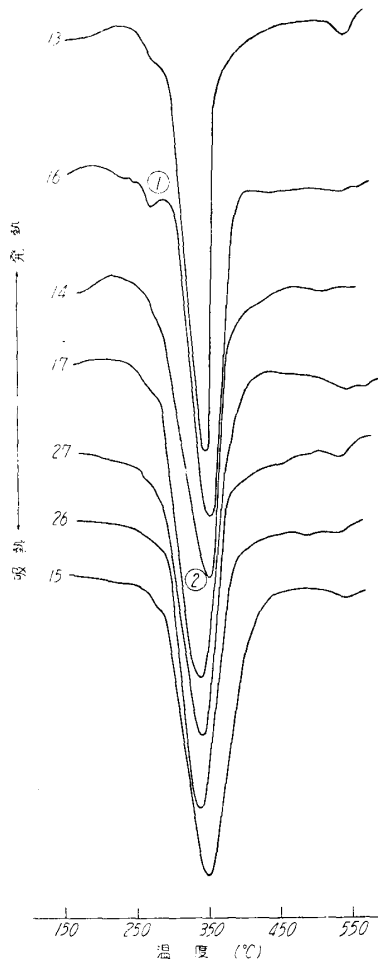
8) de Boer, J. H., J. M. H. Fortuin and J. J. Steggerda : Prod. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. 57 (1954), 170.



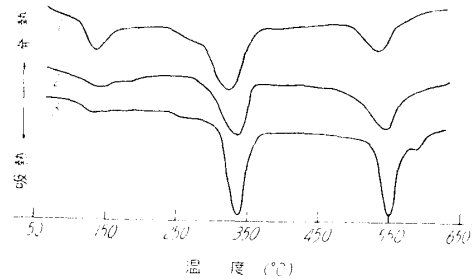
マイトが脱水して  $\gamma$  アルミナとなる。この場合ギブサイトの粒が大きいほどベーマイトの生成量が大きい。山口<sup>9)</sup>らはギブサイト〔II〕を機械的に微粉碎してギブサイト〔I〕と同様の熱的性質を示すギブサイトをえたと報告している。したがって熱分析によつてえられた示差熱曲線は結晶度の判定に有効であるが、ギブサイト〔II〕の経路を経る場合は鉍石中のベーマイトの検出に何らかの影響を与えるかも知れない。



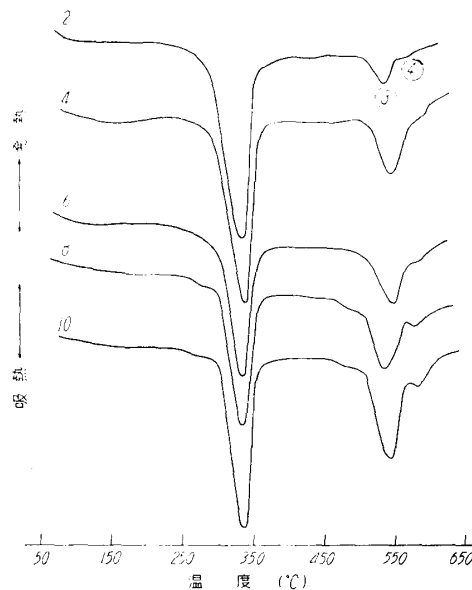
第5図 ギブサイト質アルミナ，ベーマイト質アルミナ，反応性シリカの関係  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (G): ギブサイト中のアルミナ  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B): ベーマイト中のアルミナ  
 $\text{R} \cdot \text{SiO}_2$ : 反応性シリカ



第6-1図 ボーキサイトの示差熱分析  
 13. Bintan 15. Ramunia 16. Seaba  
 17. Camalco Selected Blok 26  
 26. Comalco Run of Mine (白色)  
 27. Comalco Run of Mine (2)  
 図中番号は第3表に対応する



第6-2図 アルカリ抽出残渣の示差熱分析  
 1. Comalco Selected Block 26, Residue (1)  
 2. Comalco Selected Block 26, Residue (2)  
 3. Comalco L



第7図 Comalco L 試料の示差熱分析  
 図中番号は第2表に対応する

からベーマイトを検出するには鉍石の粉碎に十分注意する必要がある。400~600°C で起る吸熱

9) 山口悟郎，柳田博明：工化誌，66 (1963)，770.

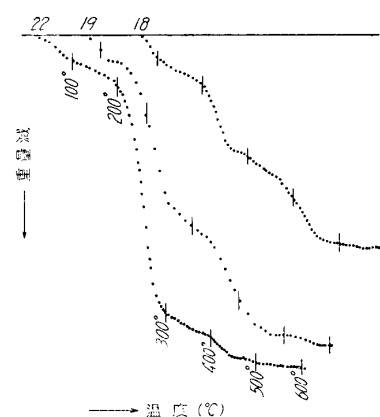
反応はベーマイトの解離③の他に粘土鉱物の解離④を伴うことも考えられる．しかし第7図からベーマイトの解離が先立つて起ることは明らかである．Ramunia, Seaba 産の試料でも少量の粘土鉱物の解離が認められる．Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block の粘土鉱物の含有量は Ramunia, Seaba 産の試料と同程度であると考えられ前後して起るピークはベーマイトの解離の影響による．

第7図に Comalco L 分級試料の示差熱分析の数例を示す．化学分析，熱天秤，X線分析と全く一致した傾向でギブサイトとベーマイト量の分級試料中での変化が認められる．とくにこれらの試料はアルミニウム質粘土鉱物に富むのでベーマイトの解離に引続いてこの解離反応がはつきりと認められる．

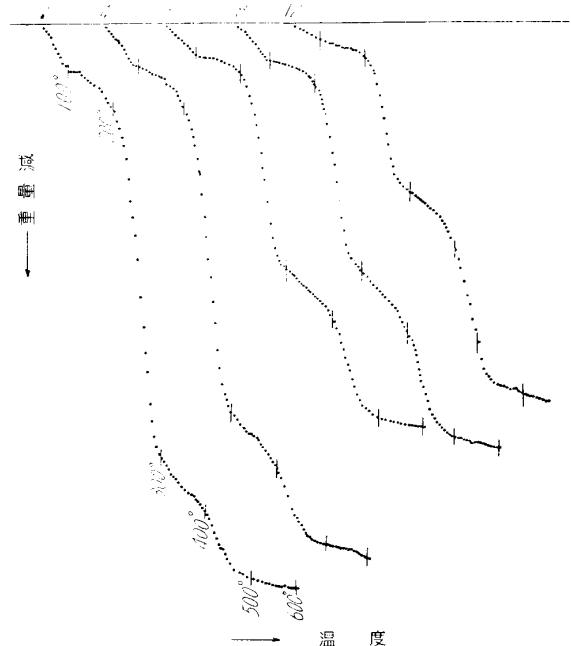
第6-2図には Comalco Selected Block 26 のアルカリ抽出残渣の一例を多量のベーマイトを含有する Comalco L 試料と比較して示す．同試料を比較的低濃度のアルカリ抽出液でギブサイトを選択的に抽出した結果試料中にベーマイトの富化が認められる．ギブサイトの示す吸熱反応の巾は広く，またギブサイトの結晶度の低くなっている理由は，抽出操作でアルカリ液からギブサイトの再析出が起つたためと考えられる．アルミニウム質粘土鉱物の解離反応の認められないのは Na-Al 珪酸塩鉱物の生成したことが原因となつている．この化学組成は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  など定説はないが，これらの熱的性質も今後検討しておく必要がある．

以上の示差熱分析ではギブサイト，ベーマイト，アルミニウム質粘土鉱物などの解離反応を認めた．さらにその量的変化を知る目的で熱天秤による分析を行なつた．500 mg の試料を白金皿に採取し，石英スプリングを用い，アルゴン気流中で加熱脱水曲線を求めた．

第8，9図に熱天秤による実験例を示す．第8図にはギブサイトに富む Comalco 試料の熱分析の結果を示す．200°～300°C の重量の変化はギブサイトの解離による脱水減量を示し，つづいて 400°～450°C でベーマイト，550°C 付近では粘土鉱物の脱水減量が認められる．Comalco Selected Block 26 のアルカリ抽出残渣ではベーマイトの脱水減量が著しい．これら脱水曲線の変化はギブサイトがベーマイトの過程をへないで解離することを示しており de Boer の説に従うことが明らかである．この傾向はベーマイトを含有する Comalco L 分級試料で著しい．第9図の例では以上の諸反応の経過をはつきり示している．しかしボーキサイトに含有される水酸化鉄，すなわち針鉄鉱の脱水は



第8図 ベーマイトの少ない Comalco 試料の加熱脱水曲線  
図中番号は第3表に対応する



第9図 分級試料の加熱脱水曲線 (Comalco L)  
図中番号は第2表，第4表に対応する

ギブサイトの脱水と重なつて起るからこれらを個々の現象として取出すことは困難である。

### 3.3 X 線 分 析

Comalco 社試料は同じような外観を示すにもかかわらず、後述の顕微鏡による観察からはその組織は多種多様であつた。しかし Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26 は比

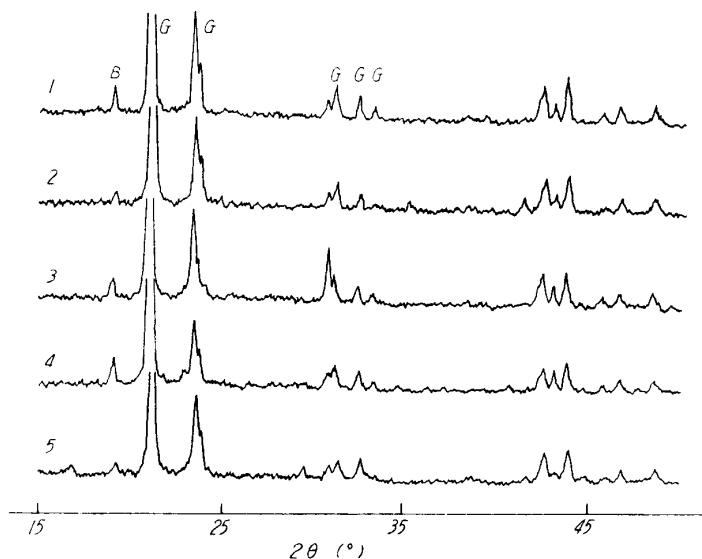
較的鉄と粘土鉱物の含有量が少なく、X線分析の結果からは組織を異にする試料は単に鉄の含有量を異にするのみで、いずれもギブサイト質ボーキサイトに少量のペーサイトと少量のアルミニウム質粘土鉱物を含有することが明らかになつた。Comalco L 試料は鉄と粘土鉱物を比較的多量に含有しておりこれらを明らかにした。

第10図は Bintan, Ramunia, Sematan, Seaba および Comalco 各試料例を示す。Comalco 社試料の他はいずれもギブサイトのみが強く認められる。

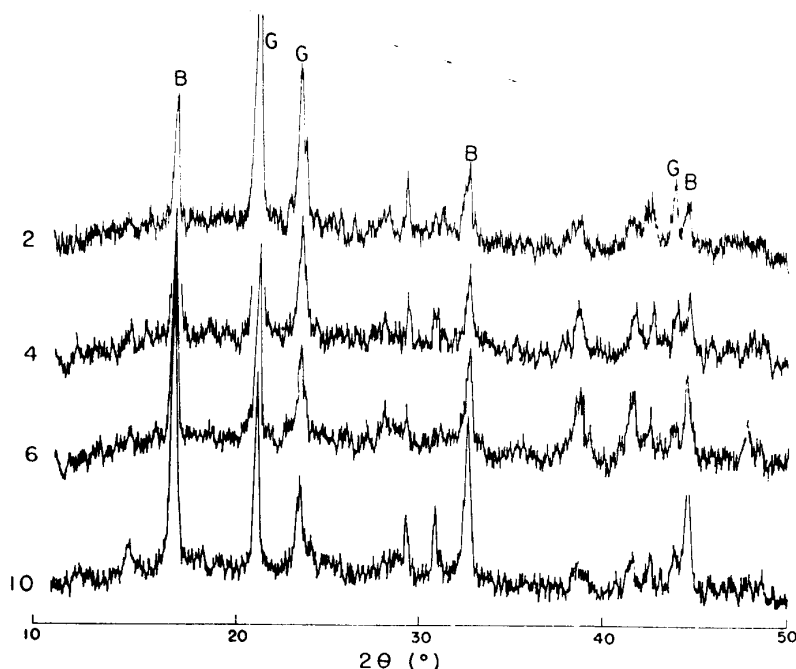
第11図は Comalco L 分級試料について数例を示す。この結果から鉄は針鉄鉱 (Göthite) であると考えられた。

また粘土鉱物は廻折線の同定からいままでも多く報告されているカオリナイトと比較的よい一致を示し、ハロサイトは確かめられなかつた。Comalco L 分級試料に含有されるギブサイトとペーサイトをそれぞれの示す最強線  $4.85\text{\AA}$  と  $6.11\text{\AA}$  との強度比で示すと第12図の傾向がえられる。

現在の廻ボキサイト中のギブサイトとペーサイトの含有量の決定は化学分析による定量法にも問題があるように考えられる。また熱天秤の結果は針鉄鉱の脱水がギブサイ



第10図 ギブサイト質ボーキサイトのX線廻折線  
試料 1. Seaba 2. Sematan 3. Ramunia 4. Bintan  
5. Comalco Selected Block 26  
G……ギブサイト B……ペーサイト



第11図 Comalco L 試料のX線廻折線  
図中番号は第2表、第4表に対応する

トの脱水と併行して起る考えると、脱水減量比から求めたギブサイト量は化学分析より過大な評価を与えても良いと考えられる。それにもかかわらず実験結果は反対の傾向を示している。またX線分析による強度比の変化からはX線分析法の定量化には問題があるとしても、ペーサイト

に富んだ試料ではギブサイトを過大に評価するような傾向を示すことが分る．いずれにしてもギブサイトとペーサイトの含有量を定量的に求めるには今後問題<sup>6)</sup>が残されている．

Comalco L の試料から比較的明瞭に  $7\text{Å}$  附近に最強線を示すアルミニウム質粘土鉱物が検出されたので、さらにこれを明らかにする目的でつぎの分析を行なった．Comalco 社 Weipa 地区の鉱床については先に説明したが、花崗岩質の風化残留鉱床としてボーキサイトの層が形成され、この層の豆状ボーキサイトの空隙は粘土鉱物によつて充填されている．このような鉱脈を調べればボーキサイト中の粘土鉱物を明らかにする上に有効であろう．しかし取扱つた試料はいずれも現地で水洗選別されているので、これを入手することができなかつた．写真 1-b に示したようなタコツボ状のボーキサイトはツボの中に豆状ボーキサイトが数個存在する．その間隙は粘土鉱物で充填されていると観察されたのでこれを注意して採取した．充填物は期待に反してボーキサイト質の場合が多いが、暗黒褐色の地に白色の石英質の如き、微晶物質がキラキラと無数に点在する充填物を見出した．この白色物の硬度は低く容易に微粉砕することができた．この試料の X 線結果を第 13 図に示す．

第 13 図に示すように  $7.2\text{Å}$  の最強線と  $3.60\text{Å}$  前後の廻折

線からカオリナイトと同定した．花崗岩質風化残留鉱床の場合にはカオリナイトの他にハロイサイトも認められる場合があるが取扱つた試料からは確かめられなかつた．

### 3.4 顕 微 鏡 組 織

Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26, Comalco L の各試料はいずれも豆状を呈し写真 2 に示したようにこれらの破面は極めて変化に富んでいる．

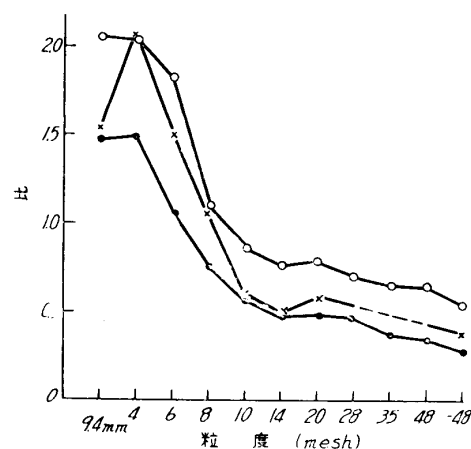
しかし肉眼による観察からは著しく組織を異にする試料でも X 線分析の結果からは著しい相違は認められない．

写真 2-A, B に示す Comalco Selected Block 26, 写真 2-E に示す Comalco Run of Mine の各試料はいずれもギブサイト質アルミナが年輪状に発達し、その色調は鉄による着色の程度が異なるのみである．

写真 2-E に示す白色ギブサイト質アルミナの粒はこの試料 200 粒中 5 粒程度できわめてまれに存在する．また外輪が白色の粒は 200 粒中 7 粒程度で、大部分の粒は着色の程度の異つた外輪が水酸化鉄に富んだ層を形成している．

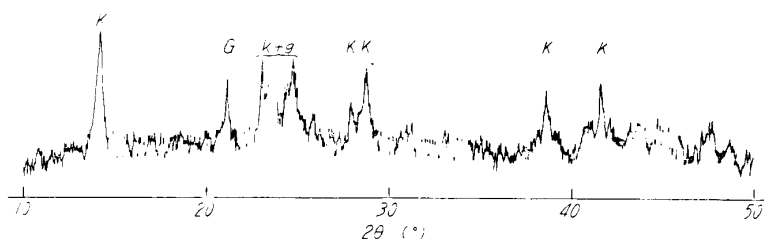
Comalco Selected Block 26, と Comalco Run of Mine はほぼ同一の組織を示す．

顕微鏡で観察した数例を示すとつぎの通りである．



第12図 分級試料の諸実験結果の比較 (Comalco L)

- X線強度比 I ギブサイト / I ペーサイト
- 脱水減量比  $\text{H}_2\text{O}$  ギブサイト /  $3\text{H}_2\text{O}$  ペーサイト
- × 化学分析比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ギブサイト /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ペーサイト



第13図 Comalco L 試料より採取した粘土鉱物の X 線廻折線  
K カオリナイト G ギブサイト g 針鉄鉱

写真4に Comalco Run of Mine および Comalco Selected Block にごく普通に見られる

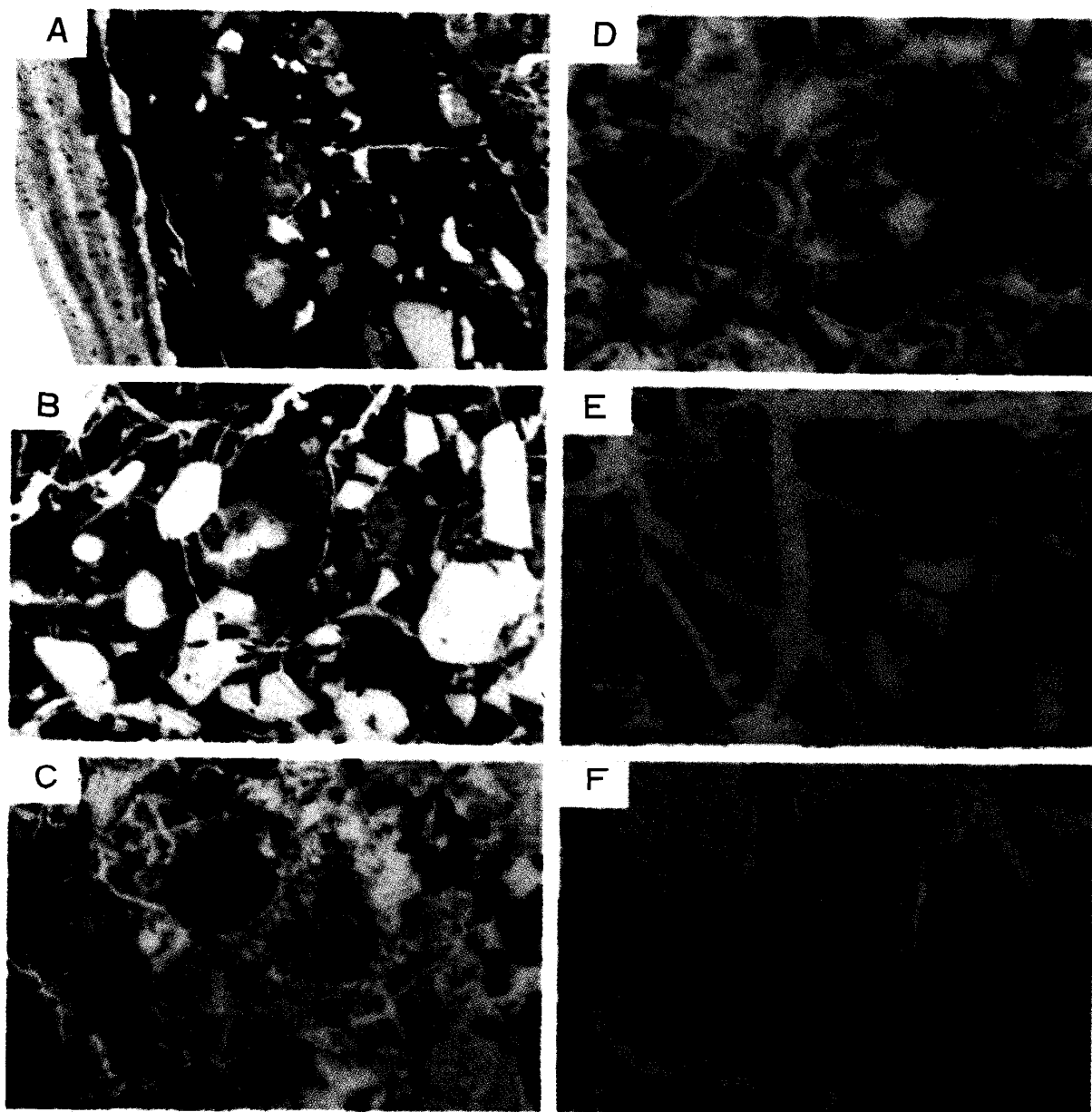


写真4 豆状ボーキサイトの透過顕微鏡組織  
Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 25  
倍率：80

組織を透過顕微鏡で観察した結果を示す。

写真4-Aの外輪の白色層は一見して豆状鉱石の外側を包む粘土鉱物のように考えられるが、この層のみのX線分析の結果はギブサイトから成ることがわかった。ついで写真4-Cと外輪に続く褐色層は鉄含有量の高いギブサイトから成り写真4-Dに示すような中心附近にはクモの巣状 (Net Work) によく発達したギブサイトが認められる。素地は鉄で着色したギブサイトの微結晶組織を示す。また写真4-Aに示すような点状の破片の多くはX線マイクロアナライザで  $\text{SiO}_2$  と同定し  $\text{TiO}_2$  とは明らかに区別することができた。詳細は別に報告する予定である。写真4-E, -Fに外層に続いてよく発達したギブサイトのクモの巣状組織をさらに拡大して示す。

写真4-Bは他の写真と同じような組織を示すが石英片に富む。また Comalco Selected Block 26 のアルカリ抽出残渣はX線廻折線、熱的性質からはギブサイトの溶出にともないペーサイトに富んでくるが組織の上からは組織の破壊は認められなかつた。このことはペーサイトとギブサイトが均一に混合している説明となるかも知れない。

写真5-1は Comalco L 試料の代表的透過組織を示す。この組織の特徴は Comalco Selected Block 26, あるいは Comalco Run of Mine に認められるようなクモの巣状組織が存在せず、内部に豆状組織 (Pisolitic Structure) を多く含んでいる。試料の外輪近くの層は鉄による着色を異にした無数の豆状組織とアルミナに富んだ白色の組織も認められる。しかし白色の組織の中碎片状、六角板状を示す部分はX線マイクロアナライザの同定からは Si のみをみとめ  $\text{SiO}_2$  と考えた。

写真5-1に示す組織は Comalco L 分級試料 6~8 mesh の粒についても多く認められる。

写真5-2 A~Cは写真5-1に示した組織の中外輪部附近 (A) および中心部附近 (B, C) の組織をしめす。豆状組織の中には B に示すようによく発達したものや C に示すように破片を核として発達したものが認められる。

写真5-2・Dに Comalco L 分級試料中 14~20 mesh の粒の組織を示す。Dの豆状組織は前例に示したように、この試料中にも最も普通に認められる。Eは比較的ギブサイトに富んだペーサイトとの混晶、Fの黒色の地はX線分析の結果ギブサイトとペーサイトの混晶からなる。何れも極めてまれに存在する。また詳細は別の機会に述べるが Comalco L 分級試料 28~35 mesh 程度の粒の組織はおおよそ例外を除き9種に分類できる。顕微鏡下では青味をおびた白色や灰色あるいは真珠色をおびた白色を示す最も純度の高いボーキサイトや多数の石英粒をふくむ比較的高い純度のボーキサイトなどが稀にみとめられ、一般には鉄分によつて汚染されているが、さらに赤鉄鉱化したと考えられる酸化鉄を核として発達した例や石英片を核として発達した例も認められる。

写真6-A~Dには Bintan, Ramunia Seaba, Sematan 産試料の透過顕微鏡組織を示す。反射顕微鏡組織からはえる処が少なく、透過組織からそれぞれの組織の特徴を認めることができる。これらの詳細は竹内博士<sup>10)</sup>の報告を参照されたい。

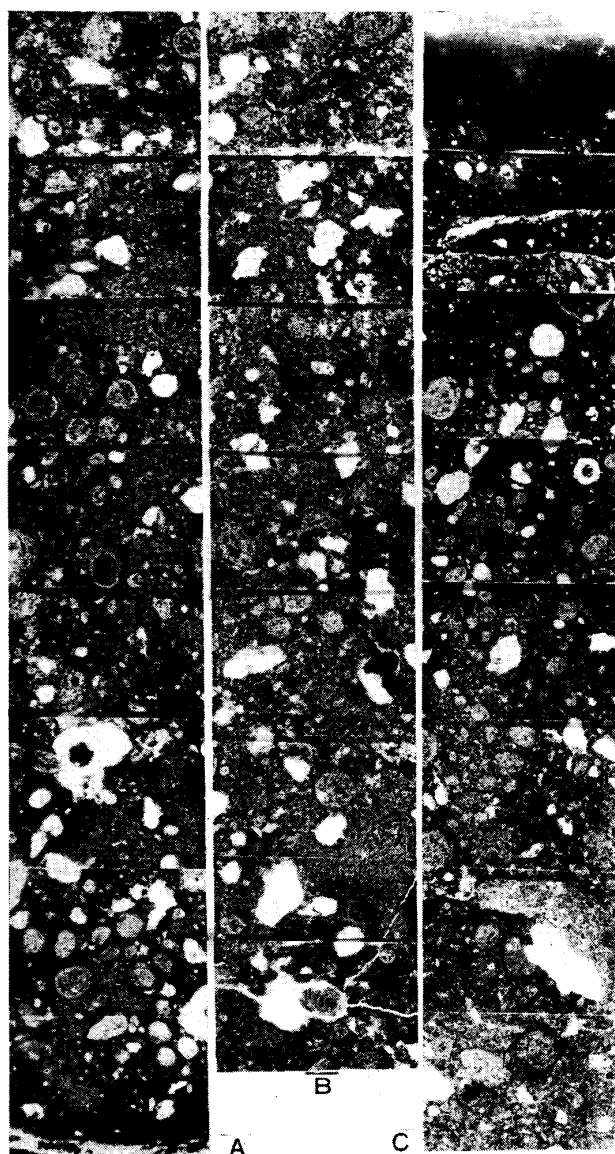
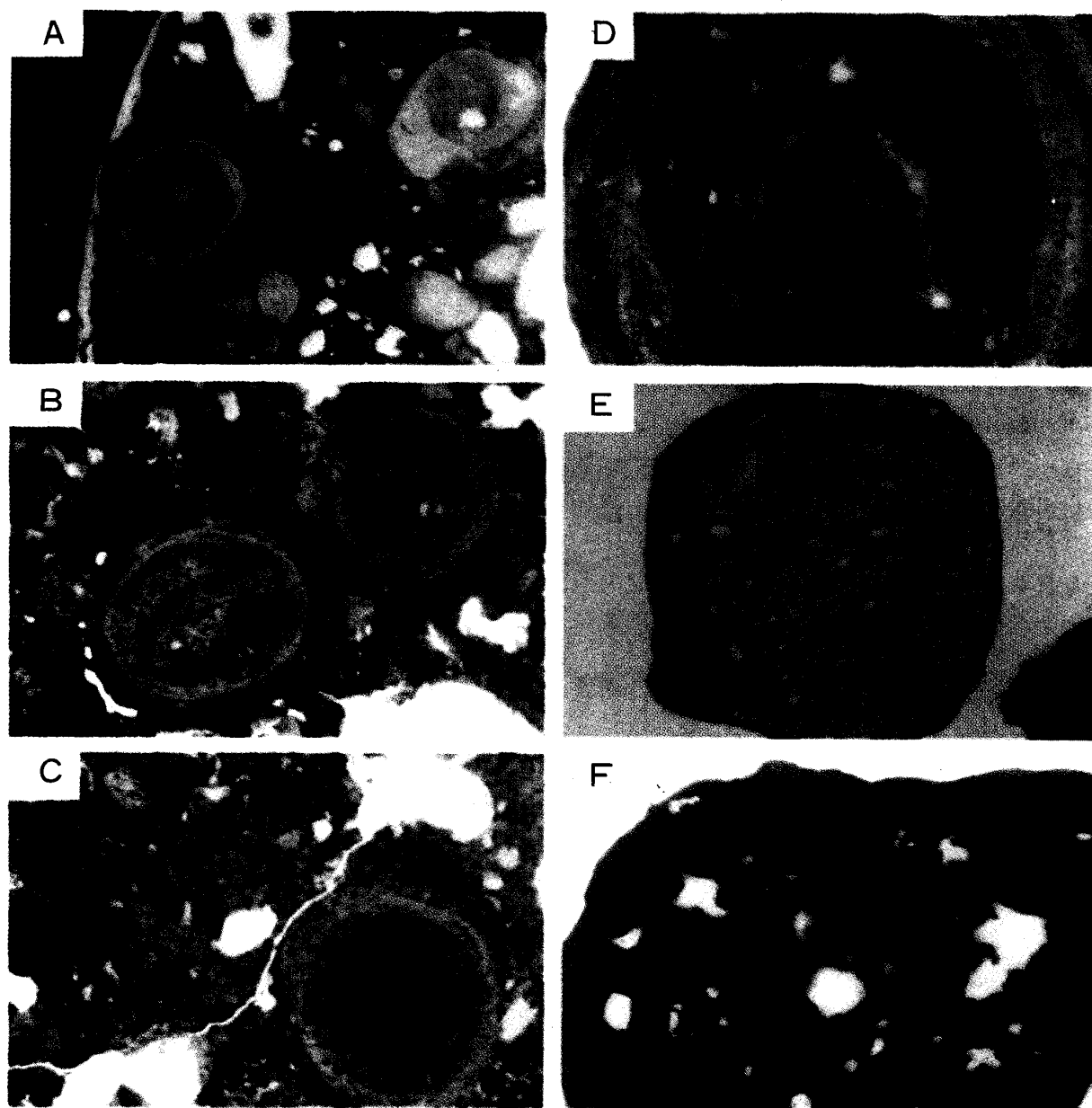


写真5-1 豆状ボーキサイトの透過顕微鏡組織 (Comalco L)

倍率：40

10) 竹内常彦：選研集，2 (1933)，1。

Bintan 産は白色，黒色の地は鉄による汚染の程度を異にするのみで多孔質微結晶からなる組



写 真 5-2 豆状ボーキサイトの顕微鏡組織 (Comalco L)

A, B, C 透過組織     D, E, F 反射組織

倍率 : 80

織も見られ，まれに純度の高いギブサイトや葉脉状に発達した組織も認められた。

このような組織は Ramunia, Seaba 産にも認められ，また Sematan 産はモザイク状組織を示している。

#### 4. 結 語

Australia 産ボーキサイトについてX線分析，熱分析，顕微鏡による組織の観察によつて二，三の鉱物学的性質を明らかにした。

Weipa 地区に産する Comalco 社のボーキサイトの中，研究に用いた豆状試料は大別して二つに分類することができる。その一つは Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26,

のようにギブサイトに富みベーマイトはきわめて低い。

これに対し Comalco L はベーマイトを多量に含有し、ギブサイトとベーマイトの量は分級試料によつてある傾向を示しながら変化する。

組織の上からは Comalco Run of Mine, Comalco Selected Block 26 にはクモの巣状組織が認められ、Comalco L には豆状組織が認められる。不純物の中主なものは結晶度の高い針鉄鉱である。熱分析、X線分析、顕微鏡いずれの実験からもコロイド状水酸化アルミニウムを認めることは困難であつた。これはギブサイトやベーマイトの結晶度がきわめて高いことから当然であろう。

Comalco L 試料のアルミニウム質粘土鉱物はカオリナイトであると推定し、ハロイサイトの存在は実験条件の範囲では認められなかつた。

チタニウムは含有量が低いためX線分析からは認められなかつた。しかし化学分析の結果から鉄含有量によつて変化することを認めた。詳細は別報にゆずるがチタニウムはボーキサイト中偏析する磁鉄鉱化あるいは赤鉄鉱化した酸化鉄の部分をX線マイクロアナライザで同定すると、その周辺部に点在することが確かめられた。さらに組織の高倍率の顕微鏡による観察、X線マイクロアナライザによる不純物の同定などの諸実験については別の機会に報告する。

本報告では以上のように今後我国に輸入を期待される Australia 産ボーキサイトの二、三の鉱物学的性質を明らかにし Bayer 法の参考とした。従来我国はボーキサイトを諸外国に依存する立場から鉱物学的研究にはほとんど関心が払われなかつた。わずかに竹内博士による南方産ボーキサイトに関する研究が見出されるにすぎない。しかしながらボーキサイトの処理に関しては、その製錬法の進歩、改善がボーキサイトの鉱物学的な微視的構造や諸性質について十分の知識を必要とする段階に来ており、このような立場からさらに専門の分野から関心を寄せ組織的な研究の進むことを心から希望する。

本研究に多大の関心を寄せられ研究実施の機会を与えられた選鉱製錬研究所長小野健二教授、本報告の校閲を頂いた東北大学理学部竹内常彦教授並に当研究所南部松夫教授に感謝します。

さらに諸実験を通じて適切な助言を与えられた当研究所南部松夫教授始め応用鉱物部門の各位に感謝します。

最後に本研究は1962～1963年度に実施したことを附記し、この期間を通じ軽金属研究部門の伊藤理学士、大久保あや研究補助員の実験補助をえたことを感謝します。

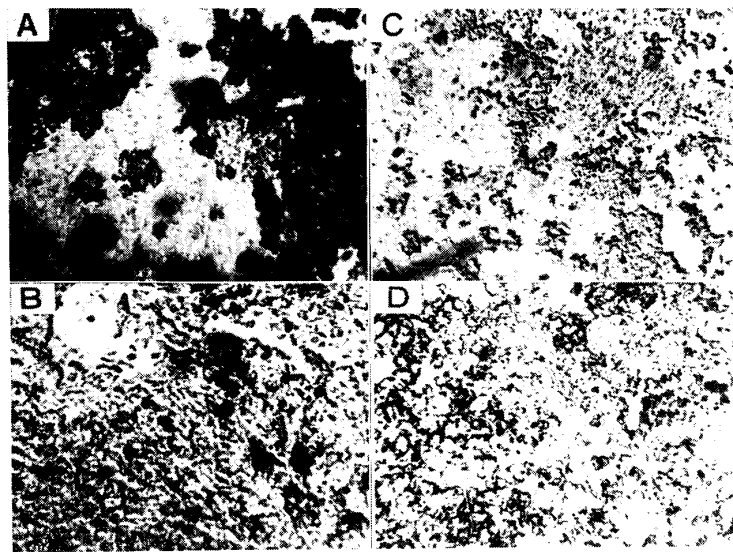


写真6 産地別ボーキサイトの透過顕微鏡組織  
産地 A. Bintan B. Seaba C. Ramunia D. Sematan  
倍率：50